

I HEREBY CERTIFY THAT THIS CORRESPONDENCE IS BEING DEPOSITED WITH THE UNITED STATES POSTAL SERVICE AS FIRST CLASS MAIL IN AN ENVELOPE ADDRESSED TO: COMMISSIONER FOR PATENTS, P.O. BOX 450, ALEXANDRIA, VA 22313-1450, ON THE DATE INDICATED BELOW.

BY:

Sheryl Neumann

Date:

Nov. 10, 2003

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

First Named Inventor: Luca PUSTERLA, §  
et al. §

Conf. No.: 7623 §

§ Group Art Unit: 1764

Appln. No.: 10/601,383 §

§ Examiner: Not Yet Assigned

Filing Date: June 23, 2003 §

§ Attorney Docket No.: 6023-169US  
(BX2453M)

Title: METHOD FOR MEASURING THE CONCENTRATION OF IMPURITIES IN HELIUM  
BY ION MOBILITY SPECTROMETRY

**CLAIM OF FOREIGN PRIORITY AND  
TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT**

Applicant(s) hereby claim(s) the right of foreign priority under 35 U.S.C. Section 119 for the above-identified patent application. The claim of foreign priority is based upon Application No. MI2001A 000018, filed in Italy on January 8, 2001, and the benefit of that date is claimed.

Submitted herewith is a certified copy of Italian Application No. MI2001A 000018. It is submitted that this document completes the requirements of 35 U.S.C. Section 119, and benefit of the foreign priority is respectfully requested.

Respectfully submitted,

Luca PUSTERLA, et al.

November 10, 2003  
(Date)

By:

William W. Schwarze

**WILLIAM W. SCHWARZE**

Registration No. 25,918

**AKIN GUMP STRAUSS HAUER & FELD LLP**

One Commerce Square

2005 Market Street, Suite 2200

Philadelphia, PA 19103-7013

Telephone: 215-965-1200

**Direct Dial: 215-965-1270**

Facsimile: 215-965-1210

E-Mail: [wschwarze@akingump.com](mailto:wschwarze@akingump.com)

WWS:sm  
Enclosures



# Ministero delle Attività Produttive

## Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

### Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

### Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: **Invenzione Industriale**  
N. **MI2001 A 000018**



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali  
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati  
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li **03 GIU. 2003**

IL DIRIGENTE

*Elena Marinelli*

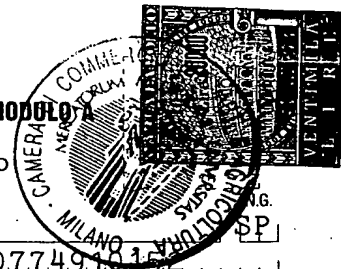
**Sig.ra E. MARINELLI**

# AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO 1



## A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione SAES GETTERS S.p.A.  
Residenza LAINATE (MI) codice 0077491815  
2) Denominazione \_\_\_\_\_  
Residenza \_\_\_\_\_ codice \_\_\_\_\_

## B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Silvano Adorno, Antonio Pizzoli et al. cod. fiscale \_\_\_\_\_  
denominazione studio di appartenenza SOCIETA' ITALIANA BREVETTI SPA  
via Carducci n. 8 città MILANO cap 20123 (prov) MI

## C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

come sopra  
via \_\_\_\_\_ n. \_\_\_\_\_ città \_\_\_\_\_ cap \_\_\_\_\_ (prov) \_\_\_\_\_

## D. TITOLO

classe proposta (sez/ci/sci) \_\_\_\_\_ gruppo/sottogruppo \_\_\_\_\_/\_\_\_\_\_

"METODO PER LA MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI IMPUREZZE IN ELIO  
MEDIANTE SPETTROSCOPIA DI MOBILITA' IONICA"

## ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA \_\_\_\_\_

N° PROTOCOLLO \_\_\_\_\_

## E. INVENTORI DESIGNATI

1) PUSTERLA Luca cognome nome  
2) SUCCI Marco cognome nome  
3) BONUCCI Antonio cognome nome  
4) STIMAC Robert cognome nome

## F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R	SCIOGLIMENTO RISERVE Data N° Protocollo
1) _____	_____	_____	____/____/____	_____	____/____/____
2) _____	_____	_____	____/____/____	_____	____/____/____

## G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

## H. ANNOTAZIONI SPECIALI



## DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.	Doc.	Prov.	N. pag.	Descrizione	SCIOGLIMENTO RISERVE Data N° Protocollo
1)	2	PROV	15	riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare) .....	____/____/____
2)	2	PROV	06	disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare) .....	____/____/____
3)	1	RIS		lettera d'incarico, procura o altro documento generale .....	____/____/____
4)	0	RIS		designazione inventore .....	____/____/____
5)	0	RIS		documenti di priorità con traduzione in italiano .....	____/____/____
6)	0	RIS		autorizzazione o atto di cessione .....	____/____/____
7)	0			nominativo completo del richiedente .....	____/____/____

8) attestati di versamento, totale lire CINQUECENTO SESSANTACINQUEMILA. =

COMPILATO IL 08/01/2001

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I) Il Mandatario

CONTINUA SI/NO NO

Ing. Silvano ADORNO

N° iscr. Albo 178 BM

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO MILANO

VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA MI2001A 000018

Reg. A.

L'anno duemila DUEMILAUNO, il giorno OTTO, del mese di GENNAIO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. 00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraripartito.

## I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

Benedetto Meloni



L'UFFICIALE ROGANTE

M. SORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI 2001 A000078

REG. A

DATA DI DEPOSITO

08/01/2001

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

## D. TITOLO

"METODO PER LA MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI IMPUREZZE IN ELIO  
 MEDIANTE SPETTROSCOPIA DI MOBILITA' IONICA"

## L. RIASSUNTO

Viene descritto un metodo per l'analisi quantitativa del contenuto di impurezze in elio mediante spettrometria di mobilità ionica, consistente nell'impiegare argon purificato insieme all'elio da analizzare per la formazione del campione, oppure argon puro come gas in controcorrente nella zona di separazione dello strumento, o infine miscele elio-argon purificato sia per il gas campione che per il gas in controcorrente.

## M. DISEGNO

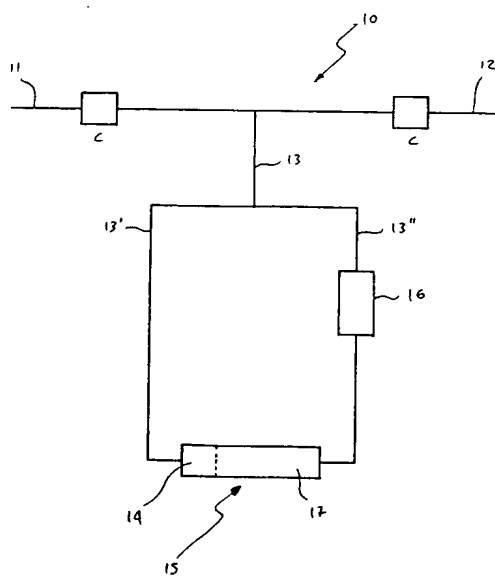
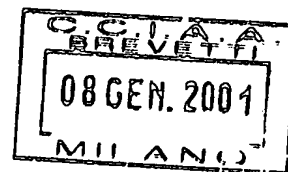


Fig. 1





DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo: **MI 2001A000018**  
"METODO PER LA MISURA DELLA CONCENTRAZIONE DI IMPUREZZE IN ELIO MEDIANTE SPETTROSCOPIA DI MOBILITÀ IONICA" a nome della ditta italiana SAES Getters S.p.A., con sede in Lainate (Milano)

---

La presente invenzione si riferisce ad un metodo per la misura della concentrazione di impurezze in elio mediante spettroscopia di mobilità ionica.

L'elio è un gas ampiamente impiegato come mezzo di reazione o gas di trasporto nell'industria dei circuiti integrati. Come noto, nella produzione di questi dispositivi è di fondamentale importanza la purezza di tutti i materiali usati; infatti, contaminanti eventualmente presenti nei reagenti o nell'ambiente di reazione possono essere incorporati nei dispositivi a stato solido, alterandone le proprietà elettriche e dando luogo quindi a scarti di produzione. Le specifiche sulla purezza dei gas impiegati in produzione possono variare da produttore a produttore, e in dipendenza dello specifico processo in cui il gas viene impiegato. In genere, un gas viene considerato accettabile per la produzione quando il suo contenuto di impurezze non supera le 10 ppb (parti per miliardo); preferibilmente, il contenuto di impurezze è inferiore a 1 ppb. È importante di conseguenza poter misurare in modo accurato e riproducibile concentrazioni estremamente basse di impurezze nei gas.

Una tecnica che può essere impiegata allo scopo è la spettrometria di mobilità ionica, nota nel settore con il nome inglese "Ionization Mobility Spectrometry" o con la sigla IMS; la stessa sigla viene usata anche per lo strumento con cui la tecnica viene attuata, indicando in questo caso "Ionization Mobility Spectrometer". L'interesse per questa tecnica deriva dalla sua elevatissima sensibilità, associata a dimensioni e costi dello strumento contenuti; operando in condizioni appropriate si

possono rilevare specie in fase gas o vapore in un mezzo gassoso in quantità dell'ordine dei picogrammi (pg, cioè  $10^{-12}$  grammi), o in concentrazioni dell'ordine delle parti per trillione (ppt, equivalenti ad una molecola di sostanza in analisi per  $10^{12}$  molecole di gas del campione). Strumenti IMS e metodi di analisi in cui questi sono impiegati sono descritti, per esempio, nei brevetti USA 5.457.316 e 5.955.886, a nome della ditta americana PCP Inc.

Uno strumento IMS è costituito essenzialmente da una zona di reazione, una zona di separazione ed un collettore di particelle cariche.

Nella zona di reazione avviene la ionizzazione del campione, comprendente i gas o vapori da analizzare in un gas di trasporto, comunemente per mezzo di radiazioni beta emesse da  $^{63}\text{Ni}$ . La ionizzazione avviene principalmente a carico del gas di trasporto con la formazione dei cosiddetti "ioni reagenti", la cui carica viene poi distribuita sulle specie presenti in funzione delle loro affinità elettroniche o protoniche o dei loro potenziali di ionizzazione.

La zona di reazione è divisa da quella di separazione da una griglia che, quando mantenuta ad un potenziale opportuno, evita che gli ioni prodotti nella zona di reazione accedano a quella di separazione. L'istante in cui il potenziale della griglia viene annullato, consentendo l'immissione degli ioni nella zona di separazione, determina il "tempo zero" dell'analisi.

La zona di separazione comprende una serie di elettrodi che creano un campo elettrico tale da trasportare gli ioni dalla zona di reazione verso un collettore. In questa zona, mantenuta a pressione atmosferica, è presente un flusso di gas avente direzione contraria a quella del movimento degli ioni. Comunemente questo gas in controcorrente (definito nel settore come "drift gas") è un gas estremamente puro corrispondente al gas di cui si deve determinare il contenuto di impurezze. La velocità

di moto degli ioni dipende dal campo elettrico e dalla sezione d'urto degli stessi nel mezzo gassoso, così che ioni diversi impiegano tempi diversi per attraversare la zona di separazione e arrivare sul collettore di particelle. Il tempo trascorso dal "tempo zero" all'arrivo sul collettore di particelle è detto "tempo di volo". Il collettore è collegato al sistema di elaborazione del segnale, che trasforma i valori di corrente rilevati in funzione del tempo nel grafico finale in cui sono mostrati picchi corrispondenti ai vari ioni in funzione del "tempo di volo"; dalla determinazione di questo tempo, conoscendo le condizioni della prova è possibile risalire alla presenza delle sostanze oggetto dell'analisi, mentre dall'area dei picchi con opportuni algoritmi di calcolo è possibile calcolare la concentrazione delle specie corrispondenti.

Nonostante la semplicità concettuale, l'applicazione della tecnica presenta notevoli difficoltà nell'interpretazione dei risultati dell'analisi. Ciò è dovuto in primo luogo al fatto che la distribuzione netta della carica tra le varie specie presenti è il risultato di equilibri che dipendono da più fattori; con la conseguenza che i picchi corrispondenti ad una impurezza possono modificarsi di intensità, o anche scomparire, in funzione della presenza o meno di altre impurezze. Per una illustrazione dei principi (alquanto complessi) di trasferimento di carica che stanno alla base della tecnica si può fare riferimento al libro "Ion Mobility Spectrometry", di G. A. Eiceman e Z. Karpas, pubblicato nel 1994 da CRC Press. Inoltre, a parità di composizione chimica del gas, il risultato dipende dai parametri dell'analisi, come il campo elettrico applicato nella zona di separazione, il flusso di gas da analizzare e il flusso del "drift gas".

In conseguenza di questi fenomeni, la forma del grafico risultante da un'analisi IMS è fortemente dipendente dalle condizioni d'analisi. Gli algoritmi di calcolo impiegati per interpretare i risultati delle analisi si basano sulla deconvoluzione del



grafico completo e sulla misura relativa delle aree di tutti i picchi presenti. I risultati migliori si ottengono quando ogni specie ionica presente dà luogo ad un picco separato nel grafico. L'analisi è ancora possibile, anche se con maggiori difficoltà, quando alcuni picchi risultano sovrapposti; in questi casi, occorre ricorrere ad ipotesi sulla ripartizione delle aree dei picchi tra le diverse specie, con il rischio però di introdurre errori nell'analisi. Infine, l'analisi IMS (anche quella qualitativa) risulta impossibile quando si hanno pesanti sovrapposizioni tra picchi corrispondenti a specie diverse.

A causa della complessità dei fenomeni in gioco, non esiste un metodo standard di applicazione della tecnica IMS, ed ogni analisi deve essere studiata separatamente per definirne le condizioni che consentono di ottenere una buona separazione di tutti i picchi corrispondenti alle diverse specie che possono essere presenti nel gas da analizzare.

Scopo della presente invenzione è quello di fornire un metodo per la misura della concentrazione di impurezze in elio mediante spettroscopia di mobilità ionica.

Questo scopo viene ottenuto secondo la presente invenzione con un metodo che consiste nell'effettuare l'analisi in una delle seguenti condizioni:

- impiegare come gas campione una miscela elio-argon formata dall'elio di cui si deve determinare il contenuto di impurezze e argon puro, detta miscela contenente dallo 0,1 al 10 % di argon, ed elio puro come gas in controcorrente nella zona di separazione dello spettrometro di mobilità ionica; oppure

- impiegare come gas campione l'elio di cui si deve determinare il contenuto di impurezze o una sua miscela con argon puro, detta miscela contenente dallo 0,1 al 10 % di argon, ed argon puro come gas in controcorrente nella zona di separazione dello spettrometro di mobilità ionica; oppure



- impiegare come gas campione una miscela tra l'elio di cui si deve determinare il contenuto di impurezze ed argon puro e come gas in controcorrente una miscela elio-argon non contenente impurezze, in cui dette miscele hanno concentrazione di argon compresa tra il 10 e l'80 %.

L'invenzione verrà descritta nel seguito con riferimento alle Figure, in cui:

- la figura 1 mostra schematicamente un possibile sistema per formare miscele tra elio ed argon adatte all'analisi secondo l'invenzione;

- le figure da 2 a 6 mostrano i risultati di analisi IMS di elio svolte secondo le modalità dell'invenzione e di analisi svolte in condizioni non dell'invenzione.

Comunemente nelle analisi IMS si usa come "drift gas" lo stesso gas (ovviamente puro) di cui, con l'analisi, si deve determinare il contenuto d'impurezze.

Gli inventori hanno invece scoperto che, nel caso dell'analisi di impurezze in elio, solo operando secondo una delle condizioni prima viste permette di ottenere grafici in cui i picchi corrispondenti alle diverse impurezze siano sufficientemente separati, consentendo un'analisi quantitativa affidabile come discusso in precedenza.

Ovviamente, in tutte le condizioni di analisi secondo l'invenzione, l'unico gas non puro impiegato è l'elio di cui si deve determinare il contenuto di impurezze, mentre tutti gli altri gas (l'argon del gas campione o il "drift gas") devono essere puri, per non introdurre a loro volta impurezze che modificherebbero il risultato dell'analisi.

La prima possibilità di operazione secondo l'invenzione consiste nell'impiegare elio puro come "drift gas" e come gas campione una miscela tra argon e l'elio di cui si deve determinare il contenuto di impurezze, detta miscela contenente dallo 0,1 al 10 % di argon.

In questa condizione l'effetto dell'argon, che è presente come componente

minoritario della miscela campione, è essenzialmente quello di migliorare i processi di ionizzazione, consentendo così la formazione e la rivelazione dei picchi corrispondenti alle impurezze.

Quando si opera in questa prima condizione, il rapporto tra il flusso di gas campione e "drift gas" non è vincolante e può essere qualunque, a condizione di non arrivare all'estremo di un'eccessiva diluizione del gas campione che ridurrebbe la sensibilità del metodo d'analisi.

Nella seconda condizione operativa secondo l'invenzione viene impiegato l'elio di cui si deve determinare il contenuto di impurezze o una sua miscela con argon come gas campione, e argon puro come "drift gas". Anche in questo caso l'eventuale miscela campione contiene dallo 0,1 al 10 % di argon.

Operando secondo questa seconda modalità, è preferibile che il flusso del "drift gas" (indicato nel seguito anche come  $F_d$ ) sia almeno dieci volte maggiore del flusso di gas campione (indicato nel seguito anche come  $F_c$ ); ancora più preferibilmente, il rapporto  $F_d/F_c$  sarà compreso tra circa 15 e 18. Operando con valori del rapporto  $F_d/F_c$  inferiori a 10 si ha una scarsa separazione dei picchi corrispondenti alle impurezze, mentre operando con valori troppo elevati di detto rapporto, per esempio superiori a 20, si ha un'eccessiva diluizione del campione a scapito della sensibilità dell'analisi.

Infine, secondo l'ultima condizione operativa del metodo dell'invenzione, il gas campione e il "drift gas" sono due miscele elio-argon aventi concentrazione di argon compresa tra il 10 e l'80 %: a valori inferiori la separazione dei picchi corrispondenti alle diverse specie non è sufficiente per gli scopi dell'analisi quantitativa, mentre a valori superiori la quantità di elio nel gas campione è eccessivamente ridotta e si ha scarsa sensibilità dell'analisi. All'interno di questo intervallo, i risultati migliori si ottengono con concentrazioni di argon comprese tra circa 30 e 40 % della miscela.

In questo caso il rapporto tra i flussi di gas campione e “drift gas” non è rilevante ai fini dei risultati, e viene generalmente mantenuto a valori di circa 1:2.

Le miscele elio/argon impiegate in questa modalità operativa possono essere preparate miscelando argon puro all’elio da analizzare (nel caso del gas campione) o ad elio puro (nel caso del “drift gas”) per mezzo di qualunque sistema di miscelazione; per esempio, è possibile impiegare sistemi di calibrazione basati sull’impiego di flussimetri di massa, o sistemi comprendenti strozzature a conduttanza di gas calibrata e nota, come il sistema descritto nella domanda di brevetto Italiana MI2000A-002708 a nome della Richiedente. La miscela da impiegare come “drift gas” può anche essere reperita sul mercato dalle aziende che commercializzano i gas puri. La miscela campione e quella da impiegare come “drift gas” non devono necessariamente avere la stessa concentrazione di argon; questa può però risultare una condizione preferita perchè richiede un minor numero di controlli sul sistema di miscelazione dei flussi di gas.

È anche possibile che gas campione e “drift gas” vengono formati a partire dalla stessa miscela. Per la messa in pratica di questa forma di realizzazione si può impiegare il sistema schematizzato in figura 1. In detto sistema, 10, un flusso di elio contenente impurezze proveniente da una linea 11 viene miscelato con un flusso di argon puro proveniente da una linea 12; il rapporto di miscelazione desiderato (per esempio, He:Ar = 50:50) viene ottenuto tramite gli elementi di controllo di flusso indicati genericamente come C. La miscela viene formata nella linea 13, che è successivamente suddivisa in due linee secondarie 13' e 13". La porzione di miscela della linea 13' (contenente le impurezze inizialmente presenti nell’elio) viene inviata senza ulteriori trattamenti alla zona di reazione 14 di uno strumento IMS 15. La porzione di miscela della linea 13" viene inviata ad un sistema di purificazione 16,



che rimuove tutte le impurezze presenti nella miscela, e successivamente alla zona di separazione 17 dello strumento 14, costituendo il "drift gas" dell'analisi.

Il sistema di purificazione può essere costituito da uno o più purificatori in serie. I purificatori possono per esempio essere del tipo contenente leghe getter, generalmente a base di zirconio o titanio, mantenute a temperature comprese tra circa 250 e 500 °C; purificatori che impiegano leghe getter sono oggetto di numerose pubblicazioni brevettuali, tra cui per esempio i brevetti USA US-A-4.942.019, US-A-5.080.875, US-A-5.182.089, US-A-5.238.469, US-A-5.492.682, US-A-5.556.603, US-A-5.558.844, US-A-5.968.468 e US-A-6.086.685 e nei brevetti Europei EP-B-470.936, EP-B-484.301 e EP-B-493.347. In alternativa possono essere impiegati purificatori che lavorano a temperatura ambiente, come per esempio i purificatori a base di nichel, generalmente disperso su un supporto altamente poroso come zeoliti o allumina, che sono in grado di assorbire un ampio spettro di gas, in particolare acqua, ossigeno, monossido e biossido di carbonio e idrogeno. I purificatori a base di nichel sono preferibilmente impiegati in combinazione con materiali catalitici per la conversione di alcuni gas in specie più facilmente assorbite; per esempio, è possibile l'impiego di un letto di ossido di palladio mantenuto ad una temperatura compresa tra circa 200 e 400 °C, che è in grado di convertire il metano in biossido di carbonio e acqua, che vengono poi assorbiti dal nichel metallico supportato. È poi possibile l'impiego di purificatori specifici per alcuni tipi di gas, come per esempio il purificatore per la rimozione di specie ossigenate da ammoniaca descritto nel brevetto US-A-5.716.588, o il purificatore selettivo per acqua descritto nella domanda di brevetto EP-A-960.647; questi purificatori specifici sono generalmente impiegati in combinazione con un purificatore in grado di rimuovere più gas, dei tipi descritti in precedenza. I purificatori fin qui descritti, infine, possono essere impiegati in

combinazione con purificatori comprendenti altri materiali in grado di fisisorbire gas a temperatura ambiente, come per esempio setacci molecolari, che possono rimuovere parte dell'acqua o alcuni idrocarburi allungando la vita del purificatore principale.

L'invenzione verrà ulteriormente illustrata dai seguenti esempi.

I risultati delle prove sono riportati in grafici in cui si hanno picchi in funzione del tempo di volo degli stessi in millisecondi (ms); i picchi hanno area corrispondente alla concentrazione dei diversi ioni. Questi ioni sono in genere specie complesse, che possono comprendere una, due o più molecole del gas ionizzato, eventualmente associate a più molecole del gas di trasporto: per semplicità, i picchi principali nelle figure vengono identificati con la formula della specie molecolare a cui sono riconducibili invece che con la formula dello ione corrispondente. L'intensità dei picchi è data in volt (V); la trasformazione della corrente direttamente misurata dal rivelatore (numero di ioni che collidono sul rivelatore nell'unità di tempo) in volt è operata dall'elettronica dello strumento. La ionizzazione del campione avviene ad opera di una sorgente radioattiva di  $^{63}\text{Ni}$ . La zona di separazione dello strumento impiegato è lunga 8 cm; in tutte le prove il campo elettrico applicato è uguale a 128 V/cm.

### **ESEMPIO 1**

Questo esempio è rappresentativo della prima delle condizioni d'analisi dell'invenzione.

Viene effettuata un'analisi IMS su una miscela elio-argon contenente il 5 % di argon a cui, con un sistema di calibrazione basato sull'uso di flussimetri di massa, vengono aggiunte 4 ppb di biossido di carbonio ( $\text{CO}_2$ ). La prova viene svolta ad 80 °C impiegando elio puro come "drift gas"; il rapporto tra il flusso di gas campione e di "drift gas" è pari a 1. I risultati della prova vengono riportati in grafico in figura 2

come curva **a** (linea più sottile in figura). Per confronto, in figura sono riportati anche i risultati di un'analisi eseguita nelle stesse condizioni, ma impiegando come campione una miscela elio-argon a cui non è stata aggiunta CO<sub>2</sub> (curva **b**, linea più spessa).

### **ESEMPIO 2**

Questo esempio è rappresentativo della seconda delle condizioni d'analisi dell'invenzione.

Viene effettuata un'analisi IMS su elio contenente CO<sub>2</sub>, monossido di carbonio (CO), ossigeno (O<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) come impurezze intenzionalmente aggiunte, e circa 2 ppb di idrogeno (H<sub>2</sub>) e 2 ppb di acqua (H<sub>2</sub>O) come impurezze "di fondo" del sistema, difficilmente eliminabili. La prova viene svolta ad 80 °C impiegando argon puro come "drift gas"; il flusso di gas campione è pari a 0,25 l/min, e quello di "drift gas" è pari a 4 l/min, con un rapporto  $F_d/F_c$  pari a 16. I risultati della prova vengono riportati in grafico in figura 3 come curva **c** (linea più spessa in figura).

### **ESEMPIO 3**

La prova dell'esempio 2 viene ripetuta, operando però con un flusso di "drift gas" di 2 l/min e un rapporto  $F_d/F_c$  pari a 8. Il risultato della prova viene riportato in figura 3 come curva **d** (linea più sottile in figura).

### **ESEMPIO 4**

Questo esempio è rappresentativo della seconda delle condizioni d'analisi dell'invenzione.

Viene effettuata un'analisi IMS impiegando come gas campione una miscela elio-argon contenente il 5 % in argon, e contenente CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> come impurezze intenzionalmente aggiunte, e H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O come impurezze "di fondo". La prova viene svolta ad 80 °C impiegando argon puro come "drift gas"; il flusso di gas

campione è pari a 0,25 l/min, e quello di “drift gas” è pari a 4 l/min, con un rapporto  $F_d/F_c$  pari a 16. I risultati della prova vengono riportati in grafico in figura 4.

#### **ESEMPIO 5**

Questo esempio è rappresentativo della terza delle condizioni d'analisi dell'invenzione.

Impiegando un sistema di linee di gas comprendente un purificatore a base di nichel del tipo rappresentato in figura 1, vengono formate due miscele elio-argon al 32 % in argon. La miscela derivante dalla linea comprendente il purificatore viene impiegata come “drift gas”, mentre l'altra, contenente  $CH_4$  come impurezza intenzionalmente aggiunta e  $H_2O$  e  $H_2$  come impurezze “di fondo”, originariamente presenti nell'elio, rappresenta il gas campione. Il rapporto  $F_d/F_c$  è uguale a 1. I risultati della prova vengono riportati in grafico in figura 5.

#### **ESEMPIO 6 (COMPARATIVO)**

Viene effettuata una prova IMS impiegando come gas campione elio contenente come impurezze circa 2 ppb di  $H_2O$  che rappresentano un fondo ineliminabile del sistema, e 5 ppb di  $H_2$  intenzionalmente aggiunto, e come “drift gas” elio puro. La prova viene svolta ad 80 °C, con un rapporto  $F_d/F_c$  pari a 1. I risultati della prova vengono riportati in grafico in figura 6 come curva e (curva sottile). La prova viene poi ripetuta senza l'aggiunta di idrogeno (curva f, più spessa, in figura 6)

Come si nota dai risultati delle prove, operando nelle varie condizioni dell'invenzione si riesce ad ottenere come risultato delle analisi IMS grafici in cui i picchi delle diverse impurezze presenti sono sempre sufficientemente separati e tali da consentire la valutazione delle aree e quindi l'analisi quantitativa.

In particolare, si può notare che operando secondo la prima delle condizioni secondo l'invenzione (esempio 1 e figura 2), nel caso della presenza dell'impurezza

CO<sub>2</sub> questa compare nel grafico come un picco ben distinto e riconoscibile.

Operando secondo la seconda condizione dell'invenzione (esempi 2-4, figure 3 e 4) si riesce ad ottenere la separazione dei picchi di un gran numero di impurezze; in particolare, quando si operi il solo elio come gas campione, i risultati migliori si ottengono con rapporti più elevati tra il flusso di "drift gas" e gas campione (confronto tra le curve **c** e **d** in figura 3).

Infine, anche operando secondo la terza delle condizioni dell'invenzione (miscele elio-argon per gas campione e "drift gas") si ottengono buoni risultati in termini di separazione dei picchi attribuibili alle diverse impurezze presenti.

Di contro, l'impiego di condizioni non dell'invenzione (gas campione costituito da elio con impurezze e "drift gas" elio puro) si ottiene nel caso dell'impurezza idrogeno uno spettro difficilmente interpretabile, costituito da più picchi di difficile attribuzione, rendendo praticamente impossibile il calcolo delle aree da assegnare alle varie specie e di conseguenza l'analisi quantitativa.





## RIVENDICAZIONI

1. Metodo per la misura della concentrazione di impurezze in elio mediante spettroscopia di mobilità ionica consistente nell'effettuare l'analisi in una delle seguenti condizioni:

- impiegare come gas campione una miscela elio-argon formata dall'elio di cui si deve determinare il contenuto di impurezze e argon puro, detta miscela contenente dallo 0,1 al 10 % di argon, ed elio puro come gas in controcorrente nella zona di separazione dello spettrometro di mobilità ionica; oppure

- impiegare come gas campione l'elio di cui si deve determinare il contenuto di impurezze o una sua miscela con argon puro, detta miscela contenente dallo 0,1 al 10 % di argon, ed argon puro come gas in controcorrente nella zona di separazione dello spettrometro di mobilità ionica; oppure

- impiegare come gas campione una miscela tra l'elio di cui si deve determinare il contenuto di impurezze ed argon puro e come gas in controcorrente una miscela elio-argon non contenente impurezze, in cui dette miscele hanno concentrazione di argon compresa tra il 10 e l'80 %.

2. Metodo secondo la rivendicazione 1 in cui, quando si impiega elio o una sua miscela come gas campione e argon puro come gas in controcorrente, il rapporto tra il flusso del gas in controcorrente e quello del gas campione è uguale o superiore a 10.

3. Metodo secondo la rivendicazione 2, in cui detto rapporto è compreso tra 15 e 18.

4. Metodo secondo la rivendicazione 1 in cui, quando si impiegano come gas campione e come gas in controcorrente due miscele elio-argon, dette miscele hanno concentrazione di argon compresa tra il 30 ed il 40 %.

5. Metodo secondo la rivendicazione 1 in cui, quando si impiegano come gas campione e come gas in controcorrente due miscele elio-argon, dette miscele hanno la stessa concentrazione di argon.

6. Metodo secondo la rivendicazione 5 in cui dette miscele vengono ottenute impiegando un sistema (10) in cui il flusso di elio contenente impurezze proveniente da una linea (11) ed un flusso di argon puro proveniente da una linea (12) vengono miscelati in una linea (13), controllando il rapporto di miscelazione tramite elementi di controllo di flusso (C); suddividendo successivamente la miscela così formata in due porzioni inviate in due linee secondarie (13', 13''); inviando la porzione di gas nella prima di dette linee secondarie (13') senza ulteriori trattamenti alla zona di reazione (14) di uno strumento IMS (15); e inviando la porzione di gas nella seconda di dette linee secondarie (13'') ad un sistema di purificazione (16) che rimuove tutte le impurezze presenti in questa porzione di miscela, e successivamente come gas in controcorrente alla zona di separazione (17) dello strumento IMS (14).


7. Metodo secondo la rivendicazione 6 in cui detto sistema di purificazione (16) comprende un purificatore contenente leghe getter a base di zirconio o titanio.

8. Metodo secondo la rivendicazione 6 in cui detto sistema di purificazione (16) comprende un purificatore a base di nichel.

9. Metodo secondo la rivendicazione 8 in cui detto sistema di purificazione (16) comprende inoltre un letto catalitico di ossido di palladio.

pp. SAES GETTERS S.p.A

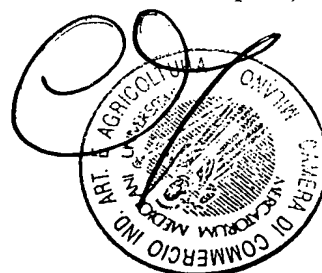
Il mandatario

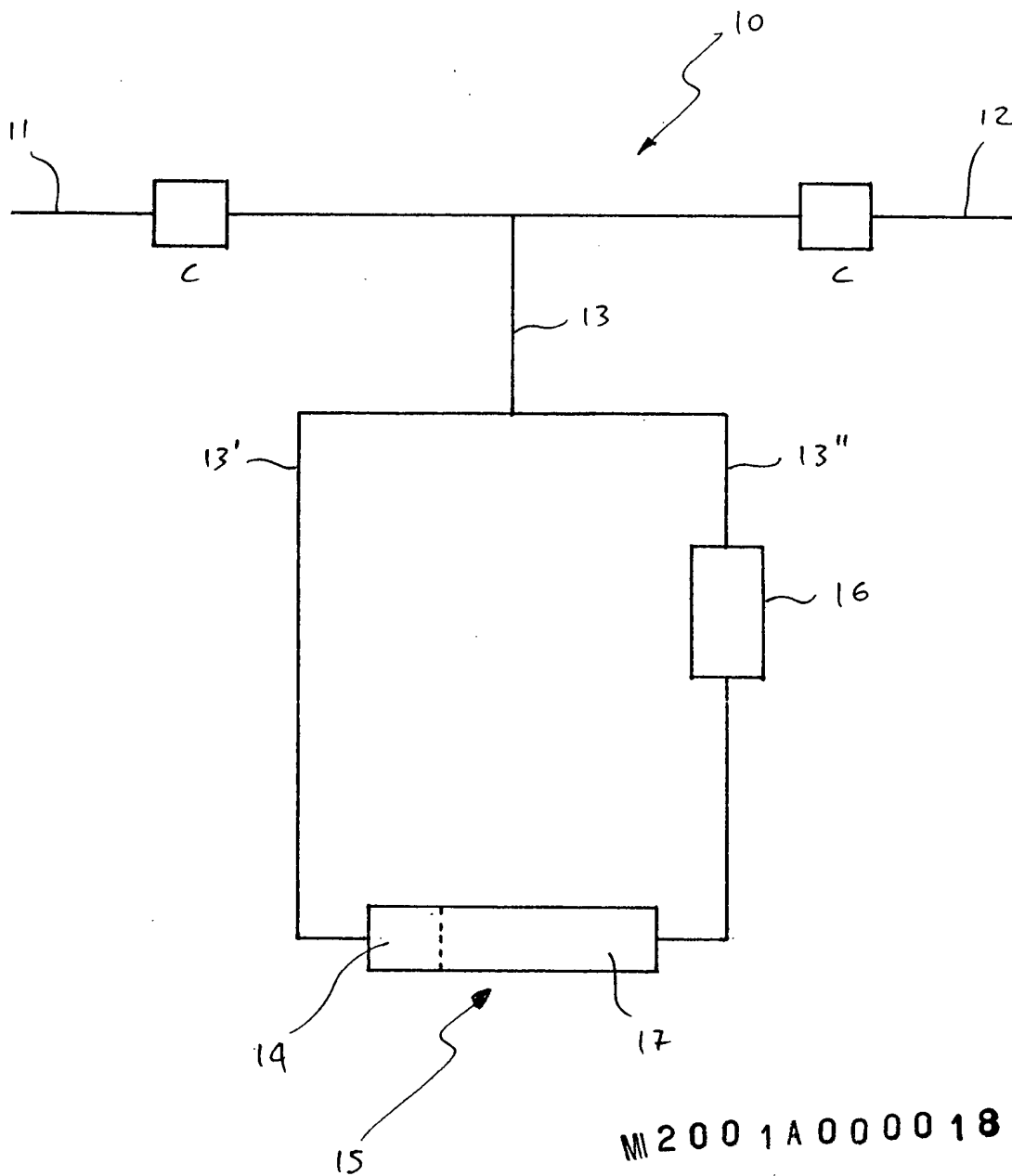
  
Ing. Silvano ADORNO  
N° iscr. Albo 178 BM

(Società Italiana Brevetti S.p.A.)

MI/012072/IN/

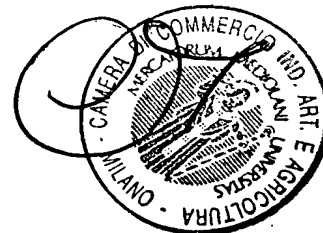
Società Italiana Brevetti S.p.A. - Milano





MI 200 1A 0000 18

Fig. 1



Il Mandatario: *[Signature]*  
 Ing. Silvano ADORNO  
 N° iscr. Albo 178 BM

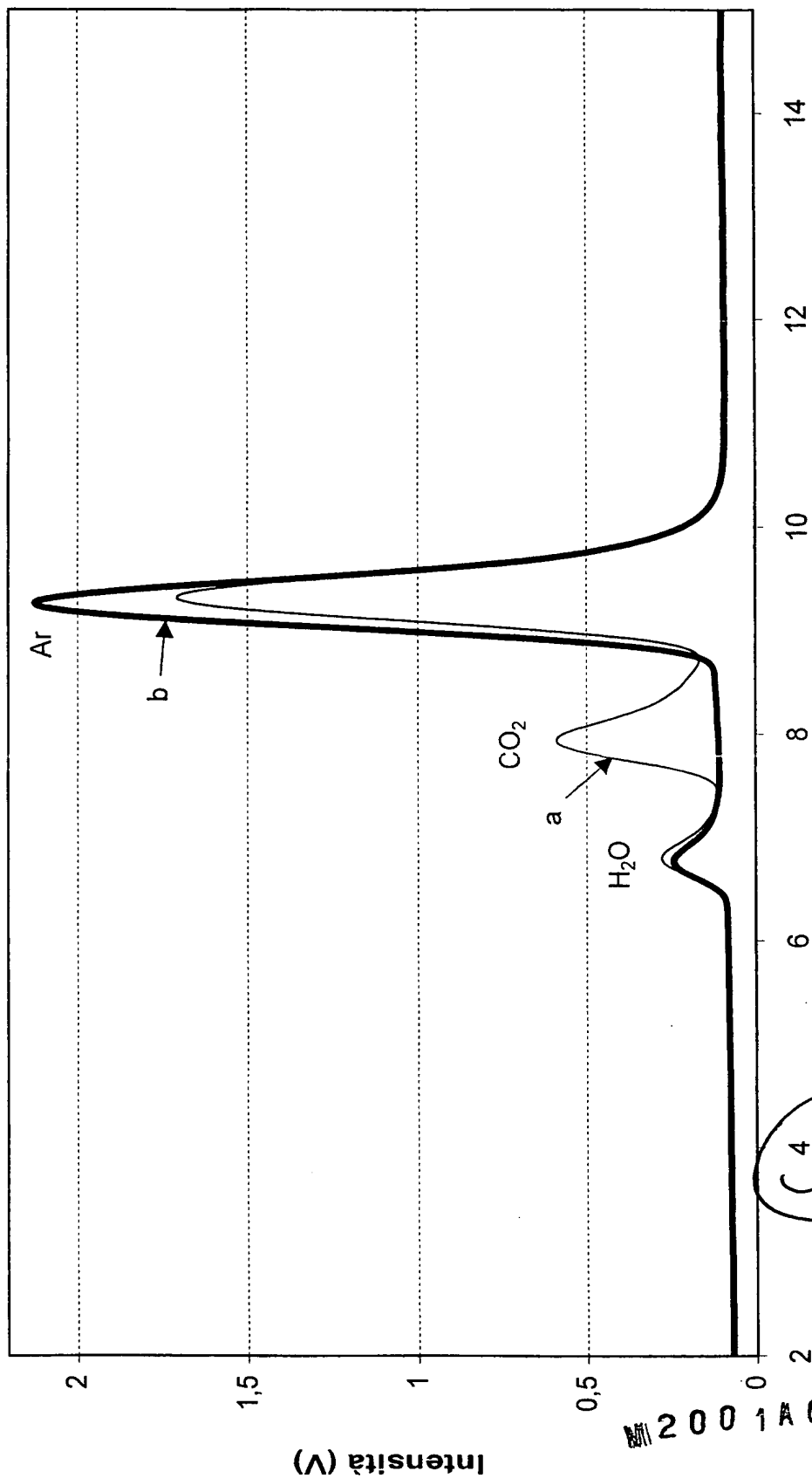
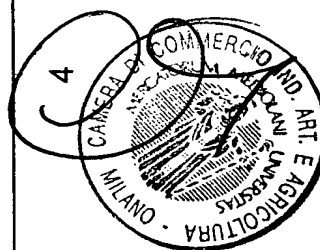


Fig. 2



2001A000018

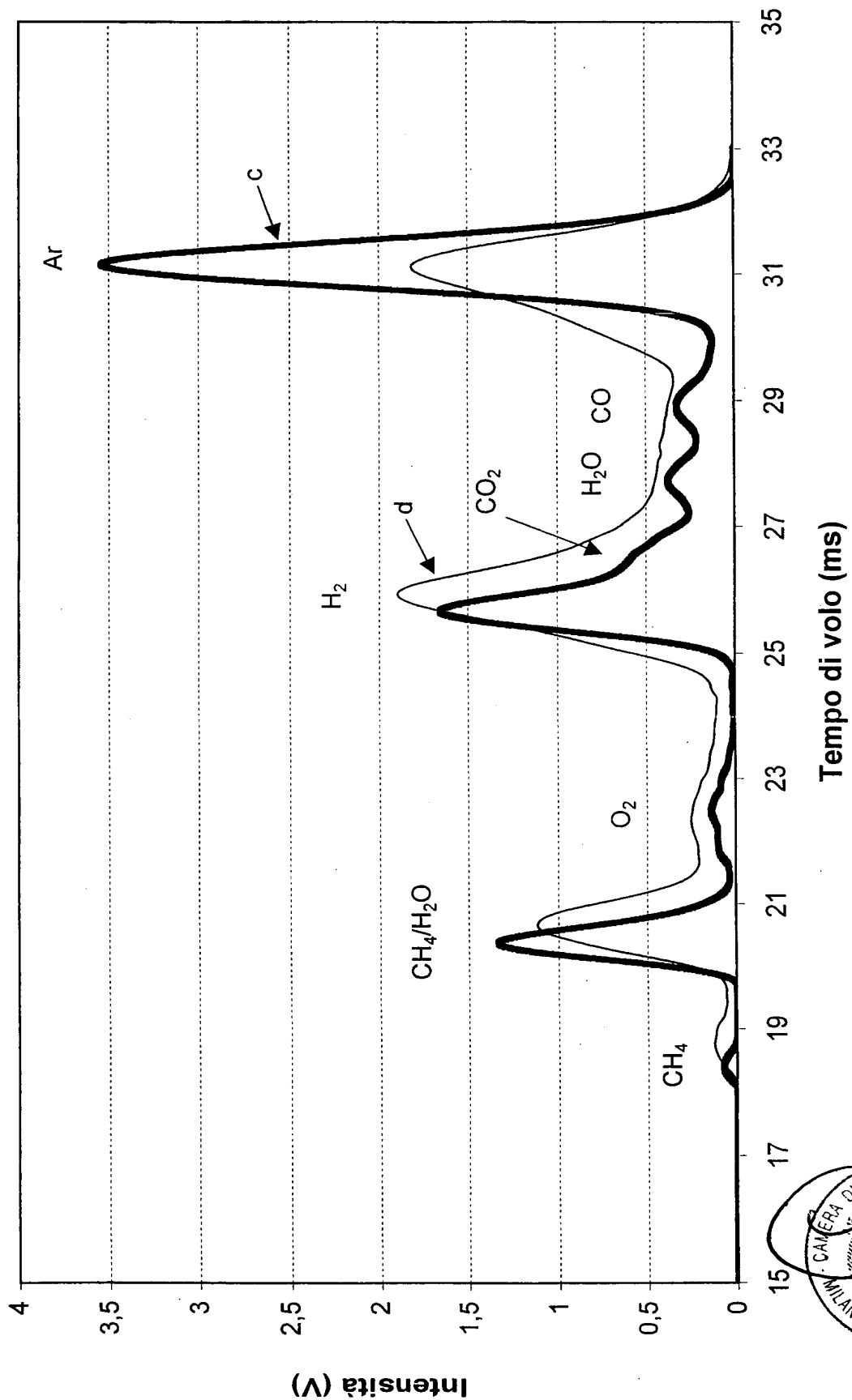
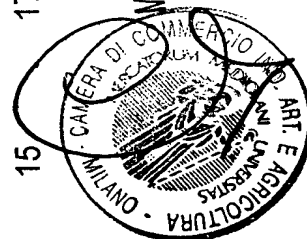


Fig. 3

MI 2001A000018



Il Mandatario P. Adorno

Ing. Silvano ADORNO  
N° iscr. Albo 178 BM

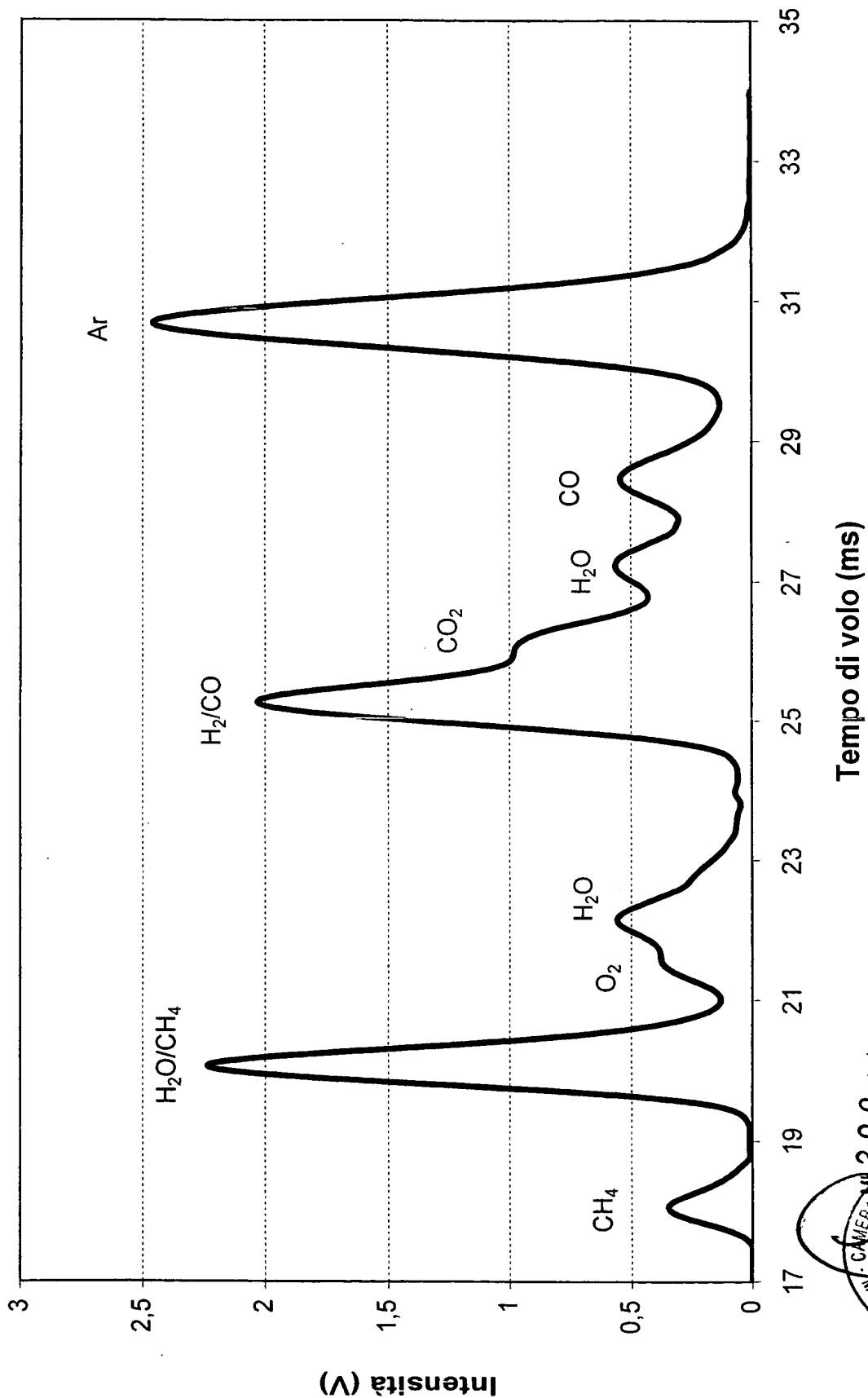
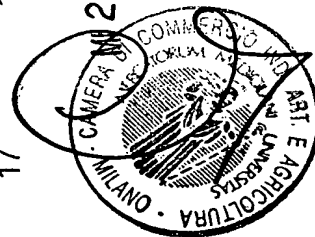
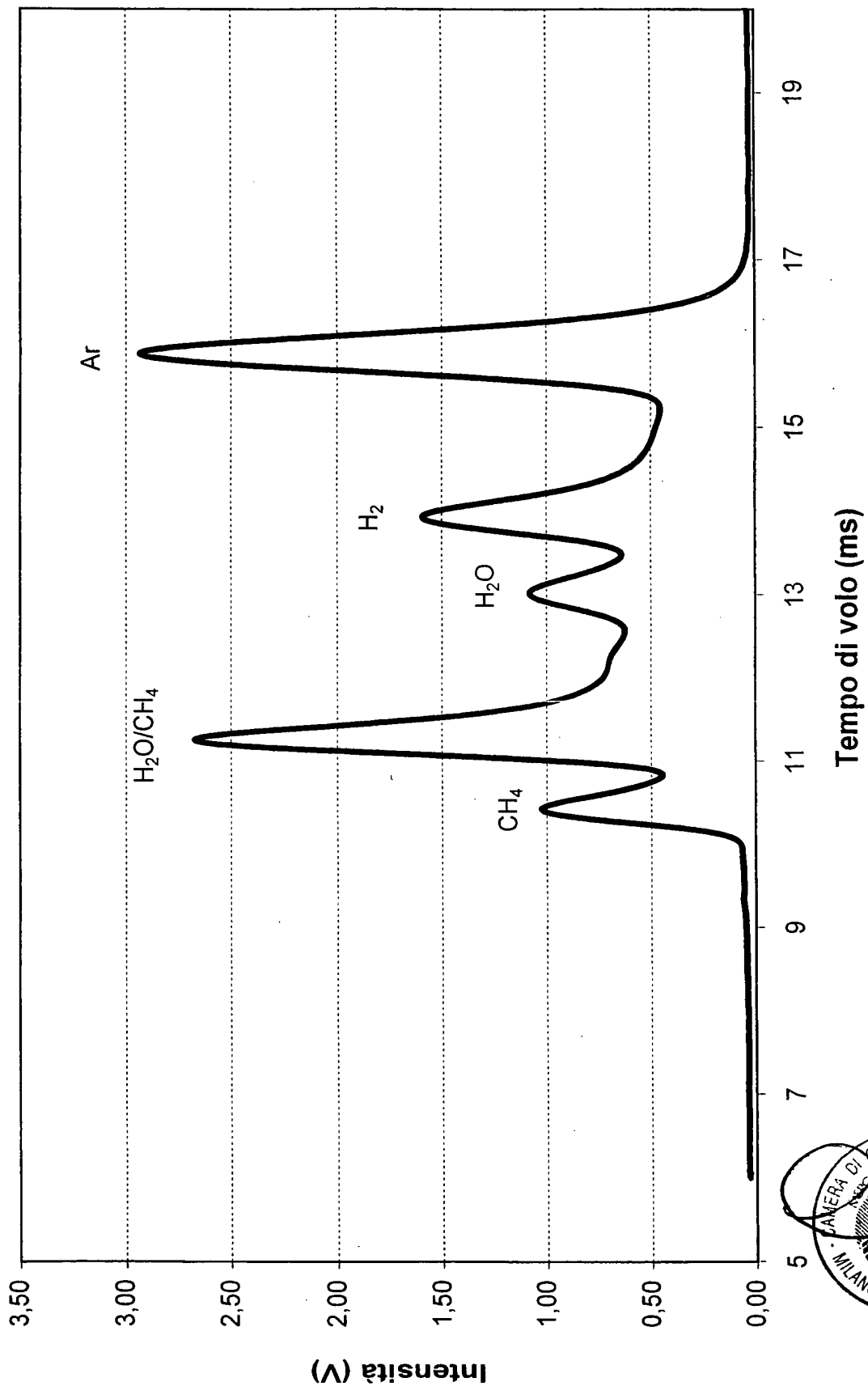


Fig. 4

2001A000018

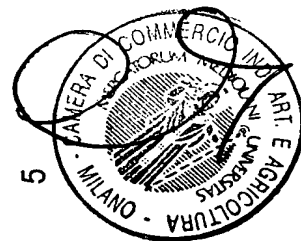


Il Mandatario: *L. Adorno*  
 Ing. Silvano ADORNO  
 N° iscr. Albo 178 BM

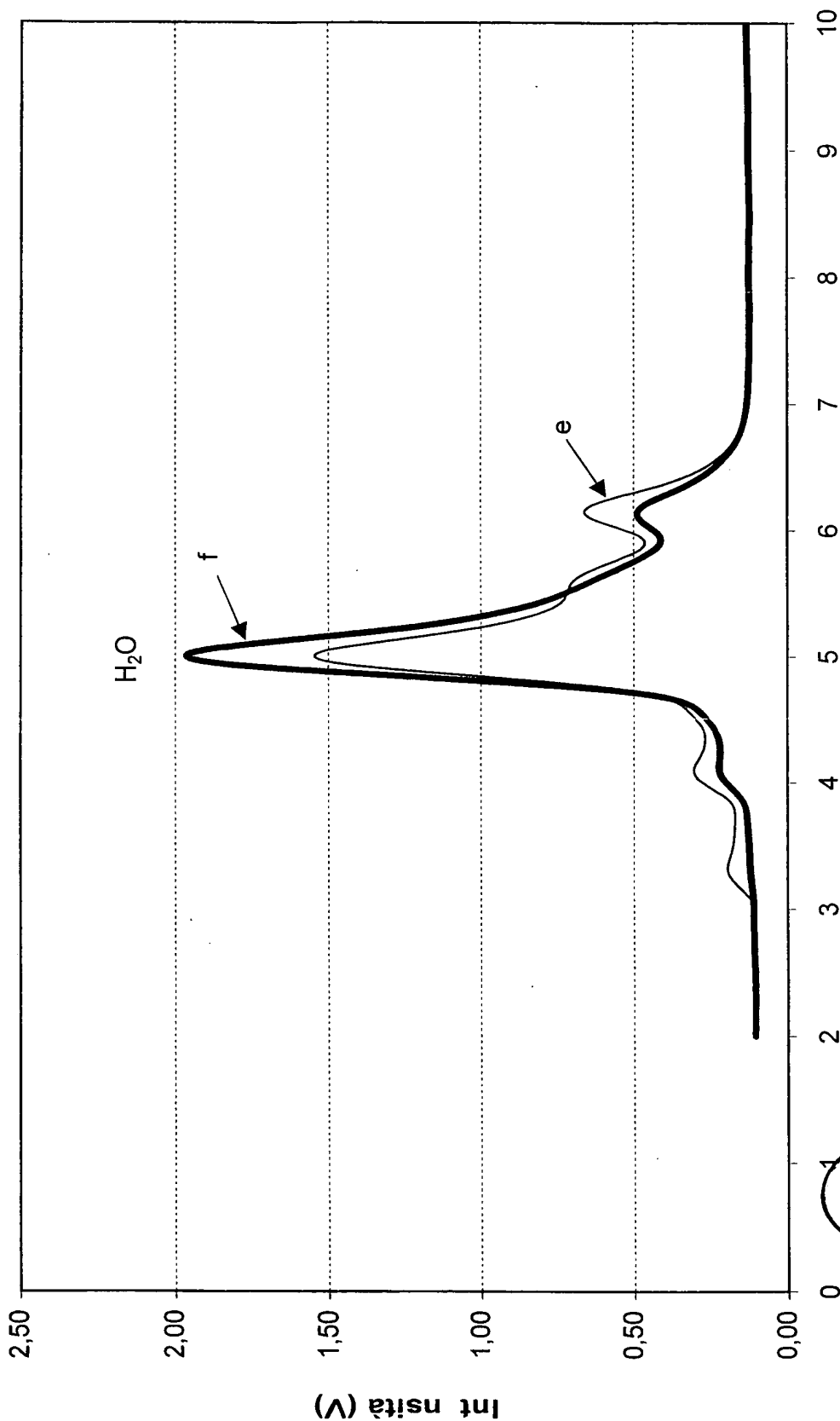


MI 200 1 A 0000 18

Fig. 5



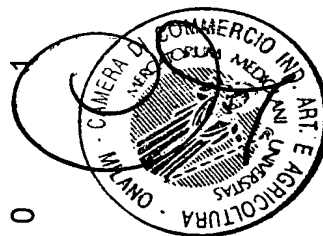
Il Mandatario: *[Signature]*  
 Ing. Silvano ADORNO  
 N° iscr. Albo 178 BM



Tempo di volo (ms)



MI 2001A000048 Fig. 6



Il Mandatario: *[Signature]*  
Ing. Silvano ADOERNO  
N° iscr. Albo 178 SM